



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 09 646 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
G 01 N 33/18
G 01 N 31/12
G 01 N 21/61

⑳ Aktenzeichen: P 43 09 646.8
㉔ Anmeldetag: 25. 3. 93
㉕ Offenlegungstag: 30. 9. 93

DE 43 09 646 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
26.03.92 JP 4-101717

⑦1 Anmelder:
Shimadzu Corp., Kyoto, JP

⑦4 Vertreter:
Stellrecht, W., Dipl.-Ing. M.Sc.; Gießbach, D.,
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Haecker, W., Dipl.-Phys.;
Böhme, U., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Beck, J.,
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Wößner, G., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 70182 Stuttgart

⑦2 Erfinder:
Inoue, Keiji, Suita, Osaka, JP; Morita, Youzo,
Sinocho Kameoka, Kyoto, JP

⑤4 Analysengerät zur Bestimmung des organischen Gesamtkohlenstoffgehaltes

⑤7 Es wird ein POC-Analysengerät zur Bestimmung des Gehalts an austreibbarem organischem Kohlenstoff (POC) in Probenwasser vorgeschlagen, welches Bariumhydroxid als CO₂-adsorbierendes Agens in einem CO₂-Adsorber verwendet. Wenn der Gehalt des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) gemessen wird, wird der anorganische Kohlenstoff zuvor ausgetrieben, wobei austreibbarer organischer Kohlenstoff (POC) ebenfalls ausgetrieben wird. Deshalb ist es notwendig, den POC-Gehalt getrennt zu messen. Da ein Teil des anorganischen Kohlenstoffs als CO₂ ebenfalls ausgetrieben wird, muß ein CO₂-Adsorber vorgesehen werden, um dieses CO₂ abzufangen. Das erfindungsgemäß vorgeschlagene CO₂-Adsorberagens umfaßt Bariumhydroxid, welches einerseits sicher CO₂ abfängt, aber POC-Bestandteile passieren läßt, während herkömmliche CO₂-Adsorber einen Teil der POC-Bestandteile ebenfalls abfangen.

DE 43 09 646 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein sogenanntes TOC-Analysengerät und ein POC-Analysengerät, welche den Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) und den Gehalt an entfernbarem oder austreibbarem organischem Kohlenstoff (POC) in Wasserproben bestimmen.

Die Notwendigkeit, den Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff (OC) in öffentlichen Gewässern, wie z. B. Flußwasser, etc. oder in industriellem Abwasser zu messen, steigt ständig. Ein herkömmliches Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) einer Wasserprobe besteht in folgendem: Zunächst wird eine Probe vorbehandelt, um anorganischen Kohlenstoff (IC) zu entfernen. D.h. anorganische Säuren, wie z. B. Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, werden zu der Probe zugegeben und, wie in Fig. 1a gezeigt, wird hochreine Luft aus einem Luftzylinder 11 in die Probe 10 geblasen, um den anorganischen Kohlenstoff (IC) zu CO₂ umzuwandeln und ihn aus der Probe 10 auszutreiben oder zu entfernen.

Nach der Vorbehandlung wird die Probe 10 an eine sogenannte TC-Verbrennungsröhre 15 gegeben, wo die Probe 10 auf eine hohe Temperatur aufgeheizt wird (d. h. verbrannt wird), und all der Kohlenstoff, der in der Probe 10 enthalten ist, wird zu CO₂ umgewandelt. Das Verbrennungsgas wird zu einem nichtdispergierenden Infrarot-Gasanalysengerät (NDIR) 21 gemäß Fig. 1b gesandt, wo der Gehalt an CO₂ im Gas gemessen wird. Das Kontroll- und Regelgerät 22 des TOC-Analysengeräts berechnet den TOC-Gehalt der Probe 10 aus der Menge an CO₂, die von dem NDIR-Analysengerät 21 gemessen wurde und aus der Menge der Probe 10, die zur TC-Verbrennungsröhre 15 gesandt wurde.

Ein Problem besteht jedoch bei der Vorbehandlung der Probe 10 zum Austreiben des anorganischen Kohlenstoffs (IC); wenn hochreine Luft in die Probe 10 geblasen wird, wird auch entfernbare organischer Kohlenstoff (POC) aus der Probe 10 ausgetrieben. Deshalb muß der Gehalt an POC getrennt gemessen werden, um einen korrekten TOC-Gehalt zu erhalten. Um den POC-Gehalt zu messen, wird ein POC-Analysengerät 17 in das TOC-Analysengerät integriert, wie dies in Fig. 1a gezeigt ist. Ein POC-Analysengerät wird nachfolgend erläutert, unter Bezugnahme auf die Fig. 2. Zuerst wird dieselbe Probenmenge der Probe 10, wie sie zur TC-Verbrennungsröhre 15 in der oben beschriebenen Messung gegeben wurde, zu einem Reinigungsteil oder Austreibvorrichtung 27 gegeben. Dann wird hochreine Luft in die Probe 10 im Reinigungsteil 27 vom Boden her injiziert. Die Menge an hochreiner Luft, die durch Reinigungsteil 27 injiziert wird, ist dieselbe, die in die Probe 10 bei der vorher beschriebenen Vorbehandlung eingeblasen wurde, wodurch dieselbe Menge an austreibbarem organischem Kohlenstoff (POC), wie bei der Probe 10 in der Vorbehandlung ausgetrieben, aus der Probe 10 im Reinigungsteil 27 ausgetrieben wird. Danach wird der POC-Gehalt der Probe 10 erhalten, indem das Gas von dem Reinigungsteil 27 zu der TC-Verbrennungsröhre 15 innerhalb des TOC-Analysengeräts gesandt wird.

Ferner existiert ein anderes Problem bei der oben beschriebenen Methode. Da ein Teil des anorganischen Kohlenstoffs ebenfalls aus der Probe 10 ausgetrieben wird, wenn hochreine Luft in die Probe 10 in dem Reinigungsteil 27 injiziert wird, und zwar als CO₂, ist es notwendig, CO₂ zu eliminieren, bevor das Gas von dem Reinigungsteil 27 zu der TC-Verbrennungsröhre 15 zur Messung des korrekten POC-Gehaltes gesandt wird. Deshalb wird ein CO₂-Adsorber 28 in dem POC-Analysengerät 17 vorgesehen, wie dies in Fig. 2 gezeigt ist.

Herkömmliche CO₂-Adsorber verwenden Lithiumhydroxid als das in dem CO₂-Adsorber 28 enthaltene CO₂-adsorbierende Agens. Wenn jedoch Ester (die zum POC-Kohlenstoff gehören) zu dem ausgetriebenen organischen Material gehören, welches aus der Probe 10 ausgetrieben wurde (d. h. wenn Ester in der Probe 10 als organischer Kohlenstoff enthalten sind), reagieren diese Ester mit dem Lithiumhydroxid und werden fest gebunden und ein korrekter POC-Gehalt kann nicht gemessen werden.

Die vorliegende Erfindung hat zum Ziel, diese Nachteile zu vermeiden und ein POC-Analysengerät und ebenso ein TOC-Analysengerät zu schaffen, welches den korrekten Gehalt an POC und TOC in einer Wasserprobe messen kann.

Die Aufgabe wird bei einem eingangs beschriebenen Analysengerät erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein POC-Analysengerät zum Messen des Gehalts an austreibbarem organischen Kohlenstoff in einer Wasserprobe umfaßt:

Einen Probenbehälter zum Aufnehmen der Wasserprobe;
ein Gebläse zum Einblasen von austreibendem Gas in die in dem Probenbehälter befindliche Wasserprobe, um austreibbare organische Kohlenstoffverbindungen auszutreiben, während anorganische Kohlenstoffverbindungen zu CO₂ umgewandelt werden und ebenfalls ausgetrieben werden;
einen CO₂-Adsorber, welcher CO₂-adsorbierendes Agens, welches Bariumhydroxid umfaßt, zur Adsorption von CO₂ in dem Gas aus dem Probenbehälter; und
eine Heizvorrichtung zum Aufheizen des CO₂-adsorbierenden Agens in dem CO₂-Adsorber.

Das Bariumhydroxid ist sehr schwach in seiner Fähigkeit, Ester zu zersetzen, verglichen mit Lithiumhydroxid, während es dieselbe Fähigkeit wie Lithiumhydroxid hat, CO₂ zu adsorbieren. Deshalb werden die Ester im POC-Material, die aus der Wasserprobe in dem Probenbehälter ausgetrieben werden, kaum durch das CO₂-Adsorptionsmittel in dem CO₂-Adsorber eingefangen und durch Messung des Kohlenstoffgehalts des Gases, das durch den CO₂-Adsorber passiert ist, läßt sich der korrekte Gehalt an POC einschließlich der Ester erhalten. Da diese Fähigkeiten von Bariumhydroxid in ausreichendem Maße gegeben sind, wenn dieses auf 30 bis 80°C, vorzugsweise 40 bis 60°C aufgeheizt ist, wird zusätzlich eine Heizvorrichtung vorgesehen.

Ein TOC-Analysengerät entsprechend der vorliegenden Erfindung mit den Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff in der Wasserprobe mit

- i) einer POC-Meßstufe zur Bestimmung des POC-Gehalts und
- ii) einer TOC-Meßstufe zum Bestimmen des TOC-Gehalts ohne den POC-Gehalt.

Das TOC-Analysengerät der vorliegenden Erfindung umfaßt:
 einen Probenkessel zur Bevorratung der Wasserprobe;
 eine Quelle für austreibendes Gas, um dieses Gas zu bevorraten;
 eine Verbrennungsröhre, um das Probenwasser oder Gas zu verbrennen und die Kohlenstoffverbindungen, die darin enthalten sind, in CO_2 umzuwandeln;
 einen Probenbehälter zum Aufnehmen der Wasserprobe;
 einen CO_2 -Adsorber, welcher CO_2 -adsorbierendes Agens enthält, welches Bariumhydroxid zur Adsorption von CO_2 in dem vom Probenbehälter kommenden Gas umfaßt;
 ein CO_2 -Analysengerät zur Messung der Menge an CO_2 in dem Gas, welches von der Verbrennungsröhre erhalten wird;
 eine Heizvorrichtung zum Aufheizen des CO_2 -adsorbierenden Agens in dem CO_2 -Adsorber;
 einen Probenflußregler in der POC-Meßstufe, um Probenwasser aus dem Probenkessel in den Probenbehälter zu überführen und in der TOC-Meßstufe zum Liefern des Probenwassers aus dem Probenkessel an die Verbrennungsröhre; und
 einen Gasflußregler, der in der POC-Meßstufe austreibendes Gas aus der Quelle austreibenden Gases zu dem Probenwasser in dem Probenbehälter schickt und in der TOC-Meßstufe zum Senden des austreibenden Gases zu dem Probenwasser in dem Probenkessel.

Einzelheiten des TOC-Analysengerätes mit diesen und weiteren Merkmalen der vorliegenden Erfindung werden im folgenden anhand der Zeichnung einer bevorzugten Ausführungsform noch näher erläutert. Es zeigen im einzelnen

Fig. 1a ein Schaubild eines ersten Teils eines Proben- und Gasflußkreislaufs eines TOC-Analysengeräts;
Fig. 1b ein Diagramm eines zweiten Teils des Flußbildes und eines Regelteils des TOC-Analysengerätes; und
Fig. 2 ein Prinzipschaltbild eines POC-Analysengerätes.

Ein TOC-Analysengerät umfaßt ein POC-Analysengerät entsprechend der vorliegenden Erfindung und wird mit Bezug auf die **Fig. 1a, 1b** und **2** beschrieben.

Bei der vorliegenden Ausführungsform der Erfindung verwendet der CO_2 -Adsorber **28** anstelle von Lithiumhydroxid (LiOH), welches in herkömmlichen Analysengeräten verwendet wird, kristallines Bariumhydroxid ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) als CO_2 -adsorbierende Agens. Und um das CO_2 -adsorbierende Agens ausreichend funktionsfähig zu machen (Bariumhydroxid), ist eine Heizvorrichtung **29** rings um den CO_2 -Adsorber **28** vorgesehen (bei herkömmlichen POC-Analysengeräten ist keine Heizvorrichtung vorgesehen). Das TOC-Analysengerät der vorliegenden Erfindung umfaßt neben dem POC-Analysengerät **17** einen Probenkessel zum Bevorraten von Probenwasser **10**; einen Gaszylinder **11**, welcher hochreine Luft enthält; einen Gasflußregler **12** zum Regeln bzw. Steuern des Flusses der hochreinen Luft; ein Drehventil **13** und einen Kolbenprober **14** zum Regeln des Flusses der Probe **10**; eine TC-Verbrennungsröhre **15** zum Aufheizen der Probe **10**, welche von dem Kolbenprober **14** stammt und des Gases, welches vom POC-Analysengerät stammt, auf eine hohe Temperatur, um all den Kohlenstoffgehalt zu CO_2 umzuwandeln; einen Gasprozessor **20** zum Vorbehandeln des Gases, welches aus der TC-Verbrennungsröhre **15** stammt, insbesondere zum Entfeuchten und Konditionieren; ein NDIR-Analysengerät **21** zum Messen der Menge an CO_2 ; und eine Steuerung bzw. Regelung mit einer Tastatur **23** und einer Anzeige **24**. Ein Reaktor **18** für anorganischen Kohlenstoff ist beim TOC-Analysengerät der vorliegenden Ausführungsform zur Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffgehalts in der Probe **10** ebenfalls enthalten.

Zunächst wird das POC-Analysengerät **17** gemäß **Fig. 2** verwendet, um den POC-Gehalt der Wasserprobe **10** zu bestimmen. Wenn das POC-Analysengerät **17** der vorliegenden Ausführungsform verwendet wird, wird der CO_2 -Adsorber **28** auf 30 bis 80°C , vorzugsweise 40 bis 60°C durch die Heizvorrichtung **29** aufgeheizt.

Danach wird eine geeignete Menge der Probe **10** durch den Kolbenprober **14** angesaugt (**Fig. 1a**) und durch Drehen des Drehventils **13** und ein elektromagnetisches Ventil **26** im POC-Analysengerät **17** (**Fig. 2**) mit dem Pfad **1** verbunden und die Probe **10** wird zu dem Reinigungsteil **27** gesandt. Nach dem Drehen des Ventils **26** auf den Pfad **11** hin wird eine vorgegebene Menge an hochreiner Luft vom Gasflußregler **12** abgemessen (**Fig. 1a**), in die Probe **10** im Reinigungsteil **27** vom Boden her injiziert.

Durch die Luftinjektion wird der austreibbare organische Kohlenstoffgehalt, welcher in der Probe **10** enthalten ist, ausgetrieben, und ein Teil des anorganischen Kohlenstoffs in der Probe **10** wird ebenso als CO_2 ausgetrieben. Das vom Reinigungsteil **27** stammende Gas passiert den CO_2 -Adsorber **28**, wo das CO_2 -Gas herausgefangen wird, wobei jedoch kein POC in dem Reinigungsteil **27** der vorliegenden Ausführungsform gefangen wird. Nach dem Passieren des CO_2 -Adsorbers **28** wird das Gas zu der TC-Verbrennungsröhre **15** in **Fig. 1a** gesandt, wo das Gas auf eine hohe Temperatur aufgeheizt wird, wodurch aller Kohlenstoff in dem vom Reinigungsteil **27** kommenden Gas zu CO_2 oxidiert wird. Das Verbrennungsgas aus der TC-Verbrennungsröhre **15** wird über einen vor die Messung geschalteten Gasprozessor **20** an das NDIR-Analysengerät **21** in **Fig. 1b** gesandt, wo die Menge an CO_2 in dem Verbrennungsgas gemessen wird. Bezogen auf die Menge der Probe **10**, die zu dem Reinigungsteil **27** gesandt wurde, berechnet die Steuer- und Regeleinheit **22** den POC-Gehalt der Probe **10**.

Nach (oder vor) der Messung des POC-Gehaltes wird der TOC-Gehalt gemessen. Zuerst wird die Probe vorbehandelt, um anorganischen Kohlenstoff, wie zuvor beschrieben, zu eliminieren. D.h., daß eine anorganische Säure, wie z. B. Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, zu der Probe **10** zugegeben wird, und dieselbe Menge an hochreiner Luft, wie sie in die Probe **10** im Reinigungsteil **27** injiziert wurde, wird durch den Gasflußregler **12** in die Probe **10** eingeblasen, um den anorganischen Kohlenstoff als CO_2 auszutreiben. Hierbei wird POC ebenfalls aus der Probe **10** ausgetrieben, aber dessen Menge ist bereits korrekt aus der Messung des POC-Analysengeräts **17**, wie oben beschrieben, bekannt.

Nach der Vorbehandlung wird die Probe **10** durch den Kolbenprober **14** und danach durch Drehen des Drehventils **13** zu der TC-Verbrennungsröhre **15** gesandt, wo die Probe **10** verbrannt wird und aller in der Probe

10 enthaltener Kohlenstoff zu CO₂ umgewandelt wird. Das Verbrennungsgas wird über den vor die Messung geschalteten Gasprozessor 20 zu dem NDIR-Analysengerät 21 gesandt, wo die Menge an CO₂ in dem Verbrennungsgas gemessen wird. Die Menge an CO₂, die hier gemessen wird, entspricht dem TOC-Gehalt der Probe 10, jedoch ausschließlich des austreibbaren organischen Kohlenstoffes, der bei der Vorbehandlung ausgetrieben wurde. Deshalb ist der korrekte TOC-Gehalt berechenbar durch Addieren des Gehaltes an POC, wie oben gemessen, und des TOC-Gehalts, wie hier beschrieben.

Zur Bestimmung der Esterabsorptionsfähigkeit von Bariumhydroxid und Lithiumhydroxid wurde ein Experiment durchgeführt. Jedes der CO₂-adsorbierenden Agenzien wurde in den CO₂-Adsorber 28 gegeben und Methylacetat-, Ethylacetat- und Vinylacetat-Gase wurden durch den CO₂-Adsorber durchgeleitet unter Verwendung eines Septums 30, wie es üblicherweise in der Gaschromatographie verwendet wird. Wenn Bariumhydroxid als CO₂-adsorbierendes Agens in dem CO₂-Adsorber 28 enthalten ist, wird der CO₂-Adsorber 28 durch die Heizvorrichtung 29 auf 40°C aufgeheizt. Die Esteradsorptionsfähigkeit der Agenzien für die jeweiligen Estergase sind in Tabelle 1 aufgelistet. Wie in Tabelle 1 gezeigt, hat Bariumhydroxid eine viel geringere Adsorptionswirkung für Estergase als Lithiumhydroxid. Deshalb wird im CO₂-Adsorber erfindungsgemäß Bariumhydroxid als CO₂-adsorbierendes Mittel verwendet, welches nahezu alles austreibbare organische Kohlenstoffmaterial, das aus der Probe 10 ausgetrieben wird, passieren läßt und so der korrekte POC-Gehalt kann gemessen werden.

Tabelle 1

Esterabsorptionswirkung

POC	Ba(OH) ₂	LiOH
Methylacetat	1,8 %	34,0 %
Ethylacetat	0,8 %	37,7 %
Vinylacetat	23,3 %	48,5 %

Patentansprüche

1. Analysengerät zur Bestimmung des Gehalts an austreibbaren organischen Kohlenstoffverbindungen in einer Wasserprobe, umfassend:

einen Probenbehälter zur Aufnahme der Wasserprobe;

ein Gebläse zum Einblasen von austreibendem Gas in eine Wasserprobe in dem Probenbehälter zum Austreiben des austreibbaren organischen Kohlenstoffes, wobei der anorganische Kohlenstoff zu CO₂ umgewandelt und ebenfalls ausgetrieben wird;

einen CO₂-Adsorber, welcher CO₂-adsorbierendes Agens enthält, welches Bariumhydroxid zur Adsorption von CO₂ in dem aus dem Probenbehälter kommenden Gas umfaßt; und

eine Heizvorrichtung zum Aufheizen des CO₂-adsorbierenden Agens in dem CO₂-Adsorber.

2. Analysengerät nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Heizvorrichtung das CO₂-adsorbierende Agens, welches Bariumhydroxid umfaßt, auf 30 bis 80°C aufheizt.

3. Analysengerät nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Heizvorrichtung das CO₂-adsorbierende Agens, welches Bariumhydroxid umfaßt, auf 40 bis 60°C aufheizt.

4. Analysengerät nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das CO₂-adsorbierende Agens kristallines Bariumhydroxid (Ba(OH)₂·8H₂O) ist.

5. Analysengerät zur Bestimmung des Gesamtgehalts an organischem Kohlenstoff in einer Wasserprobe mit einer POC-Meßstufe zur Bestimmung des POC-Gehalts und einer TOC-Meßstufe zur Bestimmung des TOC-Gehalts, exklusive POC-Gehalt, wobei das TOC-Analysengerät umfaßt:

einen Probenkessel zum Bevorraten des Probenwassers;

eine Quelle zur Bevorratung des austreibenden Gases;

eine Verbrennungsröhre zum Verbrennen des Probenwassers oder Gases, um die darin enthaltenen Kohlenstoffverbindungen zu CO₂ umzuwandeln;

einen Probenbehälter zur Aufnahme der Wasserprobe;

einen CO₂-Adsorber, welcher CO₂-adsorbierendes, Bariumhydroxid umfassendes Agens zur Adsorption von CO₂ in dem von dem Probenbehälter kommenden Gas umfaßt;

ein CO₂-Analysengerät zur Bestimmung der Menge an CO₂ in dem aus der Verbrennungsröhre erhaltenen Gas; eine Heizvorrichtung zum Aufheizen des CO₂-adsorbierenden Agens in dem CO₂-Adsorber;

einen Probenflußregler zum Senden von Probenwasser in der POC-Meßstufe aus dem Probenkessel zu dem Probenbehälter und in der TOC-Meßstufe zum Senden von Probenwasser aus dem Probenkessel zu der Verbrennungsröhre; und

einen Gasflußregler zum Senden von austreibendem Gas aus der Austreibungsgasquelle in der POC-Meßstufe zu dem Probenwasser in dem Probenbehälter und in der TOC-Meßstufe zum Senden des austreibenden

den Gases zu der Wasserprobe in dem Wasserkessel.

6. TOC-Analysengerät nach Anspruch 5, worin die Heizvorrichtung das CO₂-adsorbierende Agens, welches Bariumhydroxid umfaßt, auf 30 bis 80° C aufheizt.

7. TOC-Analysengerät nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Heizvorrichtung das CO₂-adsorbierende Agens, welches Bariumhydroxid umfaßt, auf 40 bis 600 c aufheizt.

8. TOC-Analysengerät nach Anspruch 5, worin das CO₂-adsorbierende Agens kristallines Bariumhydroxid (Ba(OH)₂·8H₂O) ist.

9. TOC-Analysengerät nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das CO₂-Analysengerät ein nichtdispargierendes Infrarot-(NDIR)Gasanalysengerät ist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

FIG. 1A

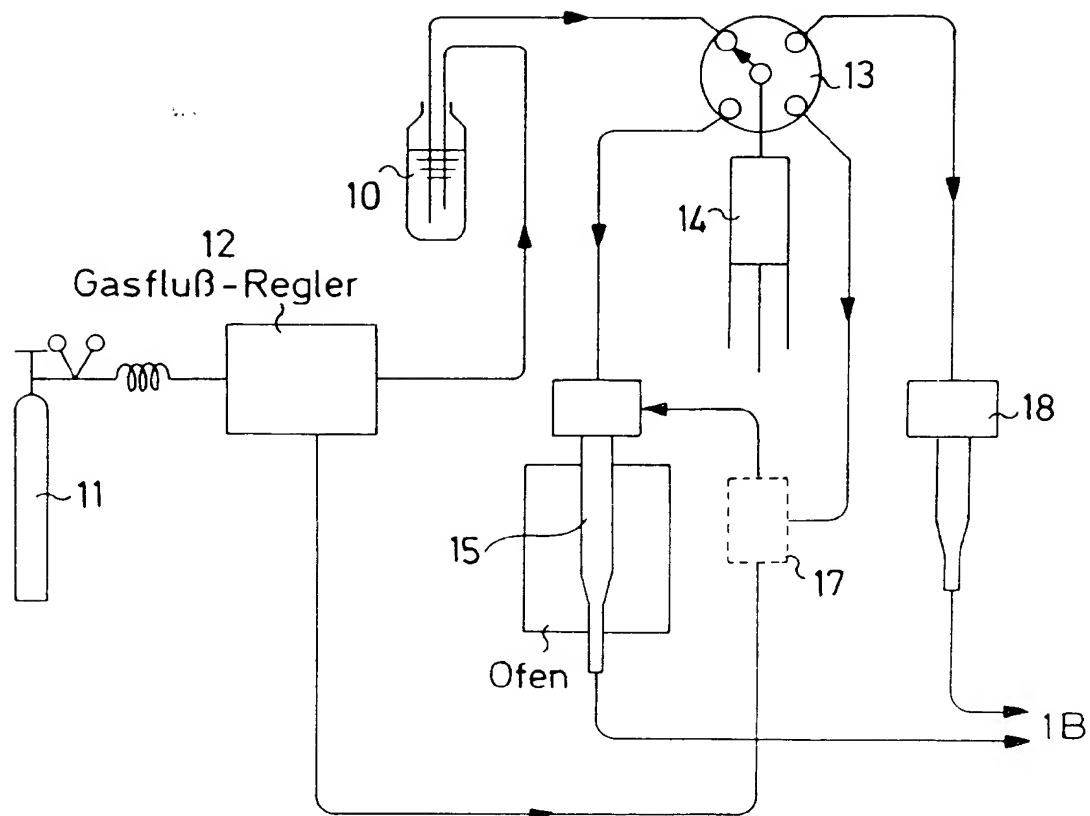


FIG. 1B

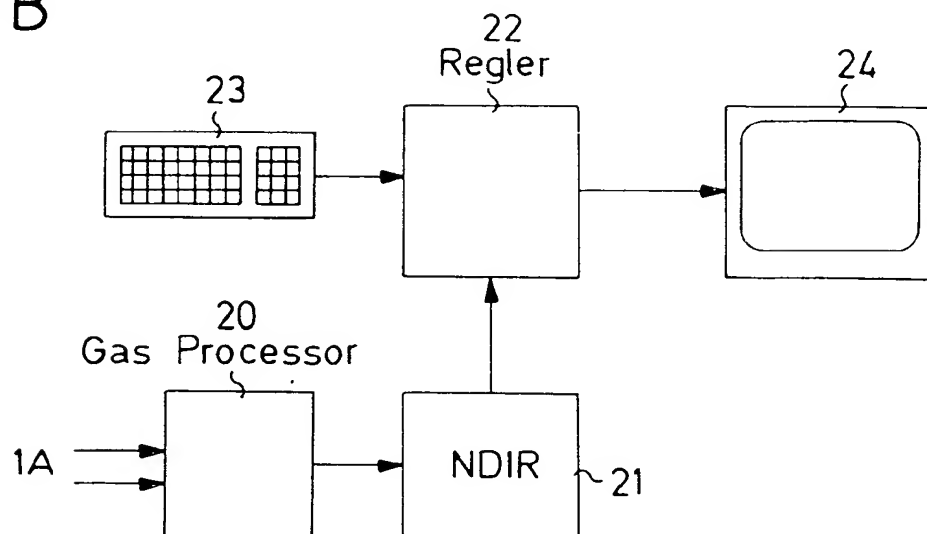


FIG. 2

